

## PROPRIÉTÉS ÉLECTROCHIMIQUES DE LA NICOTINAMIDE ET DE SES DÉRIVÉS EN SOLUTION AQUEUSE

### III. INFLUENCE DU pH DE LA SOLUTION ET DE LA CONCENTRATION DE NICOTINAMIDE SUR LA RÉDUCTION POLAROGRAPHIQUE DE CE COMPOSÉ\*

D. THÉVENOT et R. BUVET

*Laboratoire d'Énergétique Biochimique, Centre Multidisciplinaire, Université Paris-Val de Marne, Avenue du Général de Gaulle, 94-Créteil (France)*

(Reçu le 14 décembre 1971; en forme révisée le 27 avril 1972)

Dans le but d'illustrer l'importance de la quaternisation de l'azote pyridinique sur les propriétés d'oxydo-réduction des pyridines substituées, nous avons entrepris l'étude de la réduction électrochimique de la nicotinamide en solution aqueuse. En effet les données électrochimiques publiées sur ce réactif forment un ensemble qui n'est ni très cohérent, ni très étendu<sup>1-7</sup> et ne permettent en aucun cas d'en déduire un comportement général.

#### 1. INFLUENCE DU pH SUR LA RÉDUCTION DE SOLUTIONS AQUEUSES TRÈS DILUÉES DE NICOTINAMIDE SUR GOUTTE DE MERCURE EN STILLATION COMMANDÉE

Si la concentration de nicotinamide est inférieure à environ  $2 \times 10^{-4}$  M tous les phénomènes observés restent quantitativement comparables lorsque cette concentration varie. Pour mettre en évidence l'influence du pH de la solution sur la position et la hauteur des vagues polarographiques dans ces solutions très diluées, nous comparerons les résultats obtenus pour une même concentration de réactif, par exemple  $10^{-4}$  M. Nous reviendrons ensuite au § 2 sur les répercussions que pourraient avoir un changement de concentration de référence sur les conclusions quantitatives que nous allons présenter.

La réduction polarographique de la nicotinamide en solution très diluée ( $c < 2 \times 10^{-4}$  M) fait apparaître de pH 0-10 une vague (vague I) qui se déplace vers les potentiels plus négatifs lorsque le pH augmente. En milieu acide, de pH inférieur à 4, cette vague est généralement suivie par une deuxième vague (vague II) assez mal définie car proche du mur de réduction des protons: celle-ci se déplace aussi vers les potentiels plus négatifs lorsque le pH augmente.

La Fig. 1 présente les variations des potentiels de demi-vague de ces deux vagues avec le pH des solutions de nicotinamide  $10^{-4}$  M. Ces variations sont linéaires et ont pour expression:

---

\* Partie de la thèse de doctorat d'État ès-Sciences Physiques soutenue par Daniel Thévenot le 14 Octobre 1971 à Paris. No. CNRS: A.O. 6164.

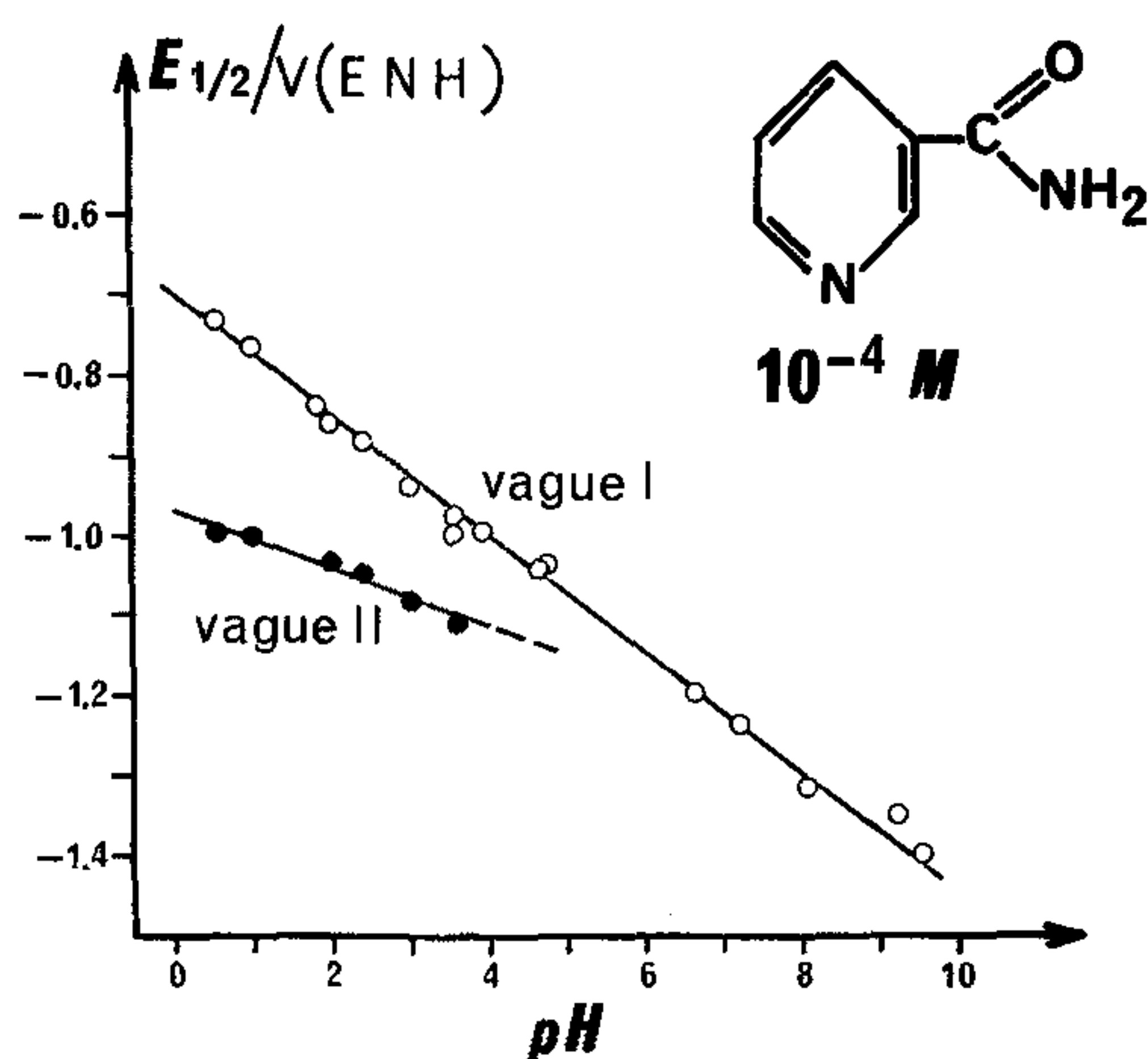


Fig. 1. Réduction de solutions aqueuses  $10^{-4} M$  de nicotinamide sur goutte de mercure à stillation commandée: (○) vague I, (●) vague II. Conditions polarographiques: capillaire no. 10, 35.0 cm de mercure, temps de goutte imposé 0.50 s,  $25.0 \pm 0.2^\circ C$ . Influence du pH sur les potentiels de demi-vague.

$$\text{vague I } E_{\frac{1}{2}} = (-690 - 75 \text{ pH}) \pm 20 \text{ mV/ENH}$$

$$\text{vague II } E_{\frac{1}{2}} = (-970 - 30 \text{ pH}) \pm 10 \text{ mV/ENH}$$

La comparaison des hauteurs de vagues relevées dans des solutions  $10^{-4} M$  en nicotinamide de pH et composition différents, montre que le pH ne présente pas

TABEAU 1

CARACTÉRISTIQUES DES CAPILLAIRES UTILISÉS POUR LA POLAROGRAPHIE À STILLATION COMMANDÉE

No.	Longueur /cm	Hauteur de mercure <sup>a</sup> /cm	Temps de goutte libre à $25^\circ C^b$ /s	Débit de mercure <sup>b</sup> /mg s <sup>-1</sup>
1	20	30	4.15–4.34	2.16
		55	2.1–2.7	
3	30	35	6.5	
		70	12.5	
4	30	35	8.6–9.0	
5	30	35	13.0–13.3	0.65
7	10	35	3.92–4.25	1.77
8	10	35	4.44–4.48	1.83–1.90
		45	3.50	2.54
		55	2.80	3.04
		65	2.40	3.61
		73	2.10	4.07
10	20	25	12.0–12.8	0.63
		35	8.5–10.0	0.92
		45	6.6–7.4	1.18
		55	5.4–6.0	1.45
		65	4.8–4.9	1.72
		72.5	4.6	1.92

<sup>a</sup> Hauteurs de mercure, non corrigées, au-dessus de l'extrémité inférieure du capillaire.

<sup>b</sup> Temps de goutte libre et débits de mercure ont été mesurés en circuit ouvert, le capillaire étant plongé dans de l'eau permutée.

d'influence systématique sur la valeur des courants limites mais que d'une solution tampon à l'autre les valeurs obtenues présentent des écarts importants ( $\pm 25\%$ ). Les courants limites ont été relevés dans les mêmes conditions de température ( $25.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$ ) et de temps de goutte imposé (0.50 s) et ont été corrigés de l'influence du débit de mercure lorsque ce dernier était différent de la valeur relevée avec le capillaire no. 10 pour une hauteur de 35.0 cm de mercure (Tableau 1). Une étude préalable menée sur la réduction des cations  $\text{Tl}^+$  et  $\text{Cd}^{2+}$  a en effet montré que, si le temps de goutte imposé est égal à 0.50 s, le courant limite est proportionnel au débit à la puissance  $0.86 \pm 0.04$ . En résumé pour :

$$\text{— la vague I} \quad -I_{\text{lim}}/c = 3.6 \pm 0.8 \mu\text{A mM}^{-1}$$

$$\text{— la vague II} \quad -I_{\text{lim}}/c = 3.0 \pm 0.5 \mu\text{A mM}^{-1}$$

D'autre part, à pH 4.8 (tampon acétate) et pH 6.6 (tampon phosphate) nous avons observé un pic polarographique noté IV à  $-1480 \pm 10 \text{ mV/ENH}$  qui présente une hauteur considérable à l'échelle des autres vagues :  $-I_p/c$  est égal à 306 et à 166  $\mu\text{A mM}^{-1}$  respectivement à pH 4.77 et 6.64.

## 2. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE NICOTINAMIDE SUR SA RÉDUCTION SUR GOUTTE DE MERCURE EN STILLATION COMMANDÉE

De même que pour la pyrimidine<sup>8-12</sup>, la concentration de nicotinamide joue un rôle déterminant lorsqu'elle dépasse un certain seuil, sur la nature des processus de réduction observés. En effet, lorsque les solutions de nicotinamide ne sont plus très diluées, la vague I est dédoublée en deux vagues bien distinctes  $I_a$  et  $I_b$  de hauteur différente. La somme des hauteurs relatives,  $-I_{\text{lim}}/c$  des vagues  $I_a$  et  $I_b$  est généralement égale à hauteur relative de la vague I dans la même solution tampon. La valeur de la concentration  $c^0$  de nicotinamide au dessus de laquelle ce remplacement a lieu dépend du pH. Elle est de :  $2 \pm 0.5 \text{ mM}$  si le pH est inférieur à 2,  $0.25 \pm 0.05 \text{ mM}$  si le pH est compris entre 2 et 7,  $4 \pm 1 \text{ mM}$  si le pH est compris entre 7 et 10.

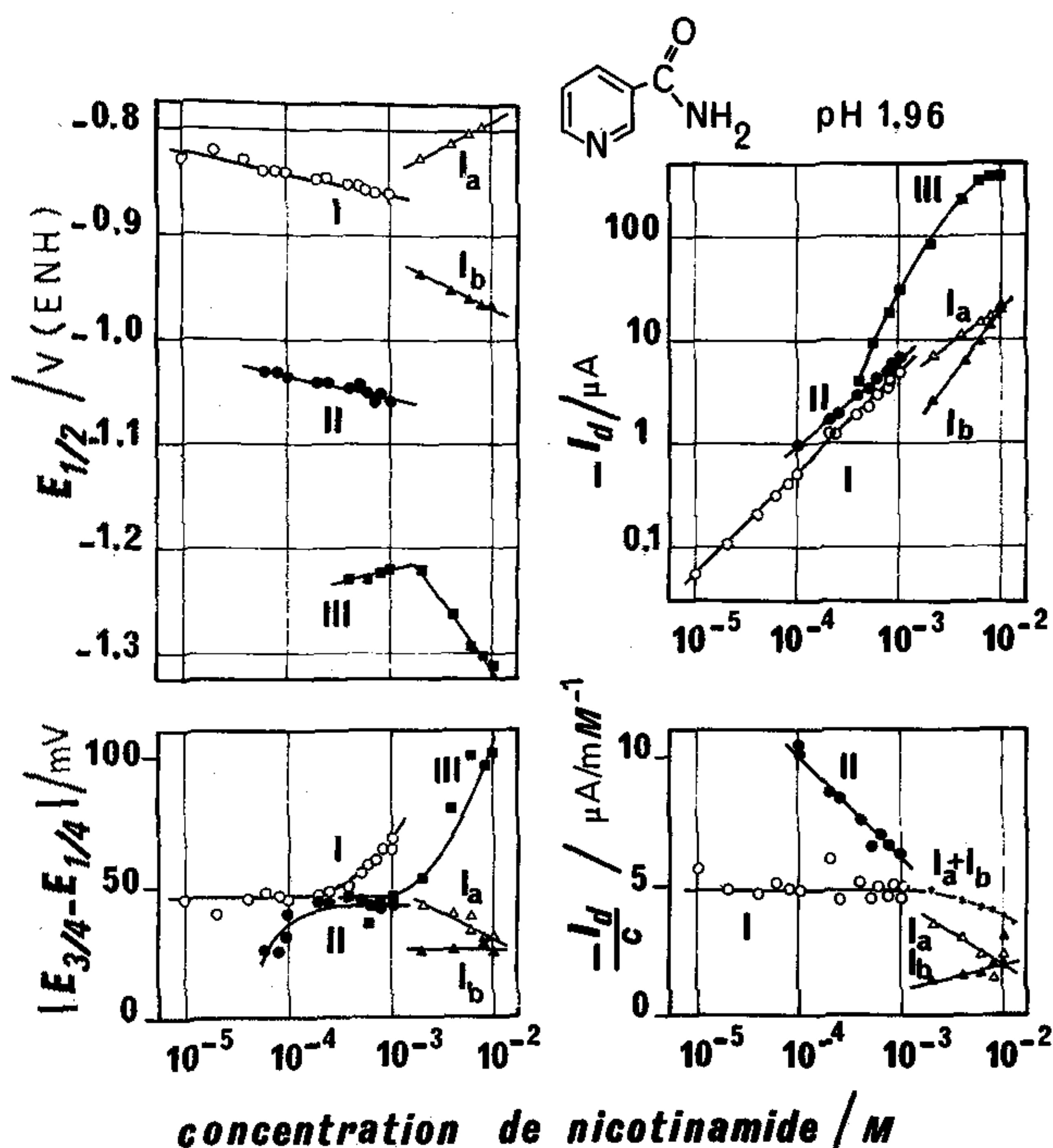
La vague II dont nous avons signalé l'existence lors de la réduction de solutions très diluées de pH inférieur à 4 (§1), n'a pu être tracée qu'en soustrayant le courant obtenu dans la solution tampon seule du courant obtenu en présence de nicotinamide. Elle n'est en général observable que si la concentration de ce réactif est inférieure à environ  $10^{-3} \text{ M}$  et ne peut être définie que d'une façon très imprécise (Figs. 2-5). Pour ces deux raisons nous ne présenterons ici que l'effet de la concentration de nicotinamide sur la vague I.

### 2.1 Concentration de nicotinamide inférieure à la concentration $c^0$

Lorsque la concentration de nicotinamide varie tout en restant inférieure à la borne précédente  $c^0$ , la vague I garde des caractéristiques semblables à celles que nous venons de présenter en solution très diluée.

Le potentiel  $E_{\frac{1}{2}}$  de la vague I varie de moins de 15 mV lorsque dans la même solution tampon la concentration de nicotinamide passe de  $10^{-5} \text{ M}$  à la valeur  $c^0$ . Le courant limite est généralement proportionnel à la concentration de réactif. On constate en effet que  $\Delta \log (-I_{\text{lim}})/\Delta \log c = 1.00 \pm 0.04$  (Fig. 4) et que la hauteur relative  $-I_{\text{lim}}/c$  varie au plus de  $\pm 15\%$  avec  $c$  (Figs. 5 et 8) dans tout le domaine de pH étudié.





Figs. 2-5. Influence de la concn. de nicotinamide en solution dans un tampon phosphate (pH 1.96) sur sa réduction sur goutte de mercure en stillation commandée: (○) vague I, (△) vague  $I_a$ , (▲) vague  $I_b$ , (●) vague II, (■) vague III. Conditions polarographiques: capillaire no. 8, 35 cm de mercure, temps de goutte libre 4.4 s et imposé 0.50 s,  $25.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$ ,  $250 \text{ mV min}^{-1}$ .

Fig. 2. Relations entre les potentiels de demi-vague et le logarithme de la concn. de nicotinamide.

Fig. 3. Relations entre les pentes des vagues et le logarithme de la concn. de nicotinamide.

Fig. 4. Relations entre le logarithme des hauteurs de vague et le logarithme de la concn. de nicotinamide.

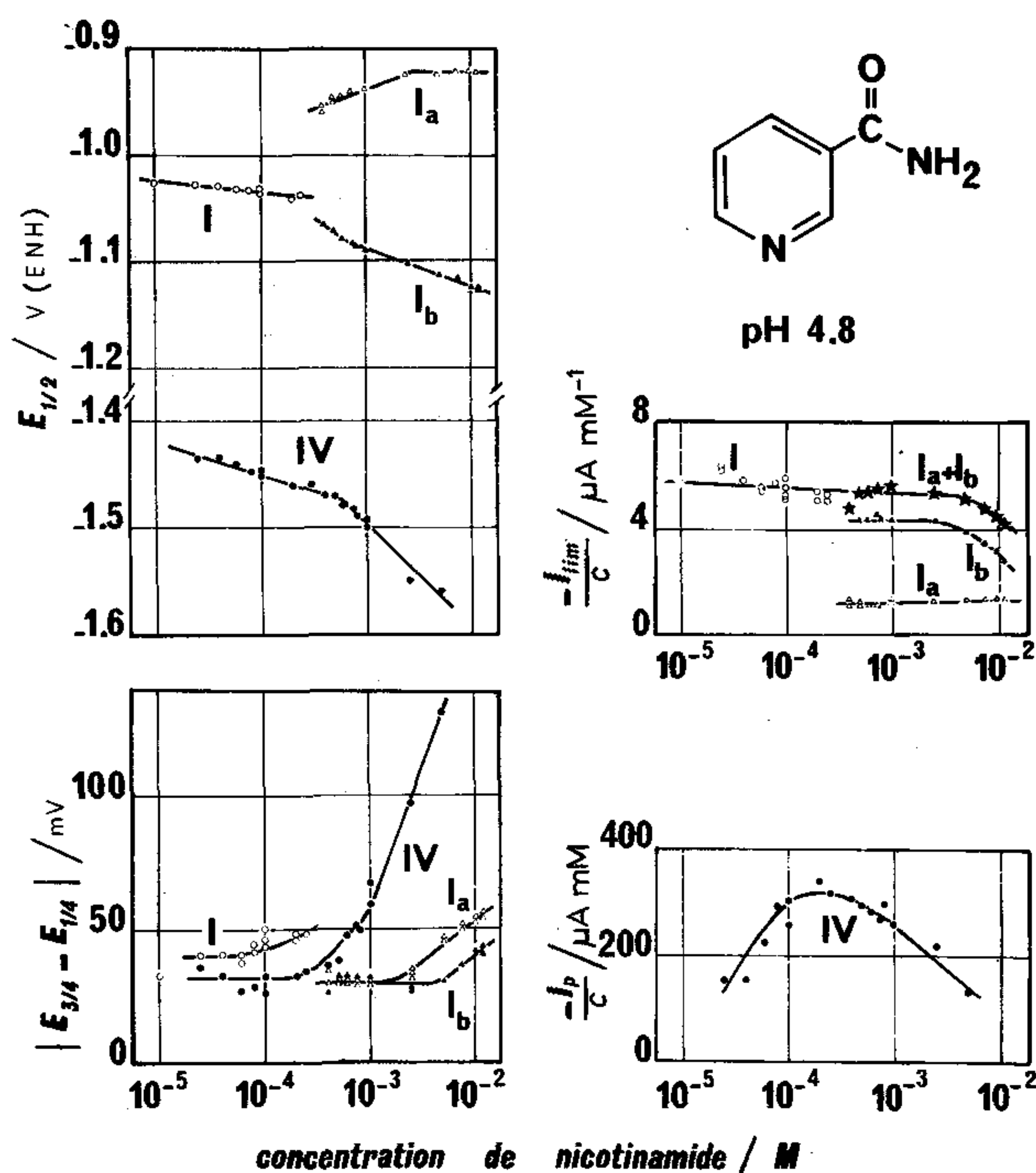
Fig. 5. Relations entre les hauteurs relatives de vague et le logarithme de la concn. de nicotinamide.

La pente de cette vague I, repérée par  $1/(E_2 - E_1)$ , est en solution assez diluée égale à  $1/(37 \pm 10)$  et tend vers  $1/(55 \pm 5) \text{ mV}^{-1}$  lorsque la concentration tend vers la valeur  $c^0$ . L'analyse logarithmique de la forme de cette vague I montre que celle-ci est classique en solution très diluée: les points obtenus en portant  $\log [I/(I_{\text{lim}} - I)]$  en fonction du potentiel sont en effet alignés sur une droite de pente  $-1/(50 \pm 5) \text{ mV}^{-1}$ .

## 2.2. Concentration de nicotinamide supérieure à la concentration $c^0$

Lorsque la concentration de nicotinamide est comprise entre la valeur  $c^0$  précédemment définie et  $2 \times 10^{-2} \text{ M}$ , la vague I est remplacée par deux vagues notées  $I_a$  et  $I_b$ . Ces dernières sont d'autant mieux séparées que la concentration est plus élevée. En effet lorsque la concentration augmente, le potentiel de la vague  $I_a$  augmente généralement (env. +60 mV par décade de concentration) puis devient constant tandis que celui de la vague  $I_b$  diminue ( $-30$  à  $-60 \text{ mV}$  par décade de concentration) (Figs. 2, 6 et 10).

Lorsque les vagues  $I_a$  et  $I_b$  sont suffisamment séparées, elles présentent comme la vague I des hauteurs généralement proportionnelles à la concentration de nicotinamide. On constate en effet que pour les conditions expérimentales citées au §1 :



Figs. 6-9. Influence de la concn. de nicotinamide en solution dans un tampon acétate (pH 4.77) sur sa réduction sur goutte de mercure en stillation commandée: (○) vague I, (△) vague I<sub>a</sub>, (▲) vague I<sub>b</sub>, (●) pic IV. Conditions polarographiques: capillaire no. 4, 35.0 cm de mercure, temps de goutte libre 8.6 s et imposé 0.50 s, 25.0 ± 0.2°C, 250 mV min<sup>-1</sup>.

Fig. 6. Relations entre les potentiels de demi-vague et de demi-pic et le logarithme de la concn. de nicotinamide.

Fig. 7. Relations entre les pentes des vagues et le logarithme de la concn. de nicotinamide.

Fig. 8. Relations entre les hauteurs relatives de vague et le logarithme de la concn. de nicotinamide.

Fig. 9. Relative entre la hauteur relative du pic IV et le logarithme de la concn. de nicotinamide.

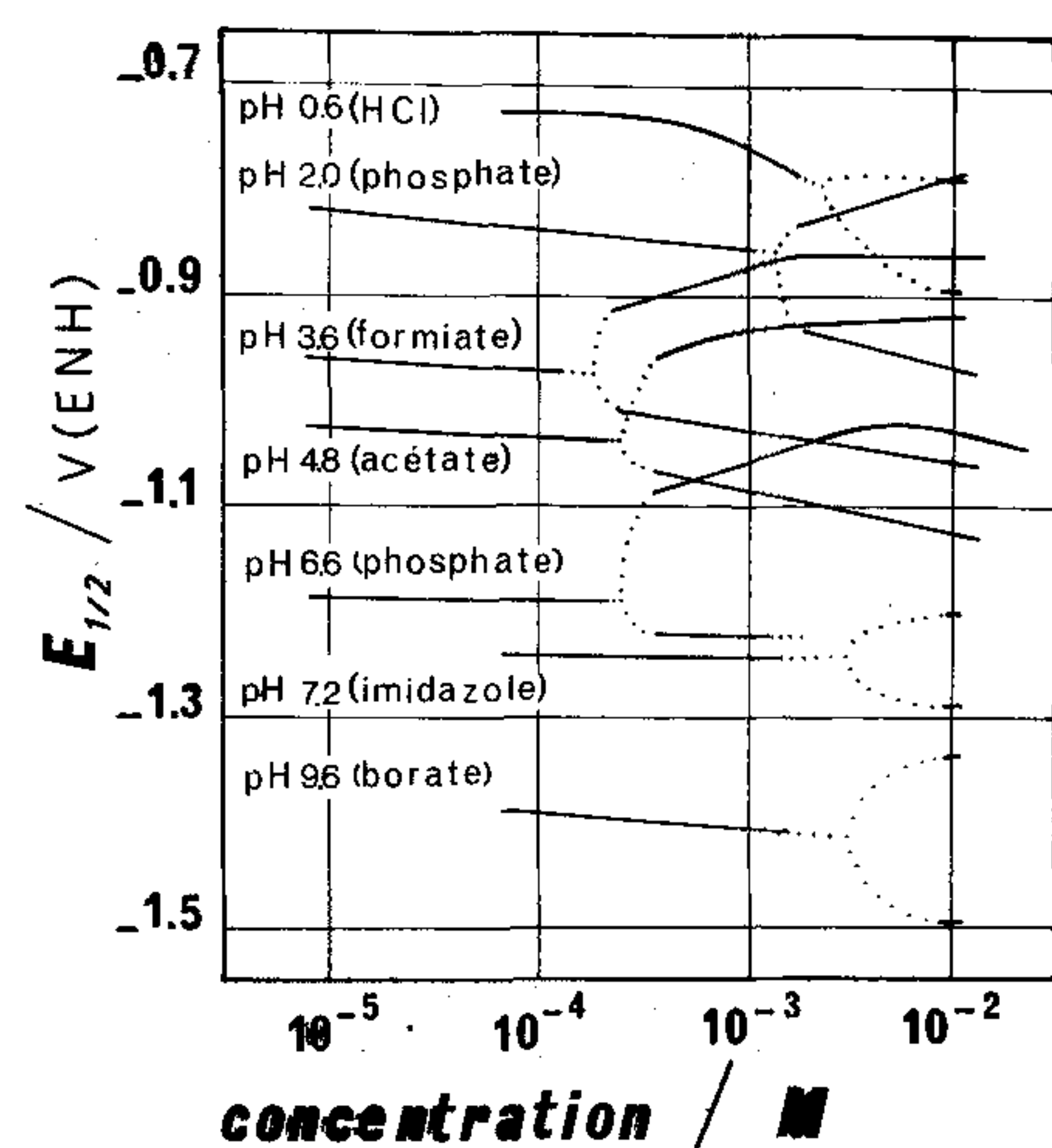


Fig. 10. Influence de la concn. de nicotinamide sur sa réduction sur goutte de mercure à stillation commandée: relations entre les potentiels de demi-vague et le logarithme de la concn. de nicotinamide dans les tampons chlorhydrique (pH 0.58), phosphate (1.96), formiate (3.61), acétate (4.77), phosphate (6.64), imidazole (7.20) et borate (9.57).

pour la vague  $I_a$   $-I_{lim}/c = 1.2 \pm 0.2 \mu A mM^{-1}$

pour la vague  $I_b$   $-I_{lim}/c = 3.0 \pm 0.4 \mu A mM^{-1}$

à l'exception pour cette dernière des valeurs 0.90, 0.80 et 0.95  $\mu A mM^{-1}$  obtenues respectivement aux pH 1.9, 8.2 et 9.6. Les valeurs numériques précédentes montrent donc que la hauteur relative de la vague  $I_b$  est en milieu neutre ou légèrement acide environ trois fois plus grande que celle de la vague  $I_a$ .

La pente des vagues  $I_a$  et  $I_b$ , repérée par  $1/(E_{\frac{1}{2}} - E_{\frac{1}{2}})$ , dépend de la concentration de nicotinamide. Lorsque celle-ci est suffisamment élevée pour que les vagues soient bien séparées, la pente de la vague  $I_a$  est beaucoup plus faible ( $1/(55 \pm 5) mV^{-1}$ ) que celle de la vague  $I_b$  ( $1/(30 \pm 5) mV^{-1}$ ). L'analyse logarithmique de la forme des vagues  $I_a$  et  $I_b$  montrent que celles-ci sont classiques en solution concentrée: les points obtenus en portant  $\log [I/(I_{lim} - I)]$  en fonction du potentiel sont en effet, avec une assez bonne approximation, alignés sur des droites de pente respectivement  $-1/68 mV^{-1}$  et  $-1/40 mV^{-1}$  pour les vagues  $I_a$  et  $I_b$  relevées à pH 3.6 dans une solution  $10^{-2} M$ .

Lorsque, dans le tampon orthophosphate (pH 1.96), on soustrait la courbe intensité-potentiel obtenue en présence de tampon seul de celle obtenue en présence de nicotinamide, il apparaît, outre la vague I non dédoublée et la vague II déjà décrite, une troisième vague notée III à des potentiels très négatifs ( $-1230 mV/ENH$ ) (Fig. 2). Celle-ci a une hauteur qui varie approximativement comme le carré de la concentration de nicotinamide si la concentration est inférieure à environ  $2 \times 10^{-3} M$  puis tend vers une valeur limite de 370  $\mu A$  si la concentration tend vers  $10^{-2} M$  (Fig. 4). Son potentiel reste à peu près constant si la concentration est inférieure à  $2 \times 10^{-3} M$  puis diminue très rapidement ( $-130 mV$  par décade de concentration) pour les concentrations supérieures à  $2 \times 10^{-3} M$  (Fig. 2).

### 3. INFLUENCE CONJUGUÉE DE LA CONCENTRATION DE NICOTINAMIDE ET DU pH DE LA SOLUTION

L'influence conjuguée de la concentration de nicotinamide et du pH de la solution sur la réduction polarographique de ce composé a été finalement résumée dans les quatre Figs. 1, 10, 11 et 12 et dans le Tableau 2. La Fig. 10 dans laquelle sont portés, à différents pH, les potentiels de demi-vague en fonction de la concentration de nicotinamide, illustre les comportements relevés dans les trois domaines de pH que nous avons délimités soit: 0-2, 2-7 et 7-10, suivant la valeur de la concentration de réactif pour laquelle la vague I est remplacée par les deux vagues  $I_a$  et  $I_b$ . Les trois Figures 1, 11 et 12 montrent l'évolution du diagramme  $E_{\frac{1}{2}}$ -pH de la nicotinamide en fonction de la concentration de réactif. Les valeurs numériques de ces concentrations, c'est-à-dire  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$  et  $10^{-2} M$ , sont choisies de telle sorte que la vague I soit ou non remplacée par les vagues  $I_a$  et  $I_b$  dans chacun des trois domaines de pH précédents.

En solution très diluée, par exemple  $10^{-4} M$  (Fig. 1), la vague I existe continûment de pH 0-10 ainsi que l'indique la relation linéaire relevée entre  $E_{\frac{1}{2}}$  et le pH:

$$\text{vague I } 0 \leq \text{pH} \leq 10 \quad E_{\frac{1}{2}} = (-690 - 75 \text{ pH}) \pm 20 mV/ENH$$

En solution moyennement concentrée, par exemple  $10^{-3} M$ , la vague I n'est dédoublée que si le pH est compris entre 2 et 7 (Fig. 11): le diagramme potentiel-pH



TABLEAU 2

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE NICOTINAMIDE ET DU pH DE LA SOLUTION SUR LES POTENTIELS *D-E* DEMI-VAGUE RELEVÉS PAR POLAROGRAPHIE À STILLATION COMMANDÉE (mV/ENH).

	$0 < \text{pH} < 2$	$2 < \text{pH} < 3.2$	$3.2 < \text{pH} < 7$	$7 < \text{pH} < 10$
$10^{-4} M$	Vague I: (-690-75 pH) $\pm 20$ Vague II: (-970-30 pH) $\pm 10$	Vague I: (-690-75 pH) $\pm 20$ Vague II: (-970-30 pH) $\pm 10$	Vague I: (-690-75 pH) $\pm 20$	Vague I: (-690-75 pH) $\pm 20$
$10^{-3} M$	Vague I: (-840) $\pm 10$	Vague I <sub>a</sub> : (-840) $\pm 10$ Vague I <sub>b</sub> : (-800-63 pH) $\pm 15$	Vague I <sub>a</sub> : (-635-64 pH) $\pm 4$ Vague I <sub>b</sub> : (-800-63 pH) $\pm 15$	Vague I: (-800-63 pH) $\pm 20$
$10^{-2} M$		Vague I <sub>a</sub> : (-668-54 pH) $\pm 10$ Vague I <sub>b</sub> : (-860-56 pH) $\pm 20$	Vague I <sub>a</sub> : (-668-54 pH) $\pm 10$ Vague I <sub>b</sub> : (-860-56 pH) $\pm 20$	Vague I <sub>a</sub> : (-862-47 pH) $\pm 15$ Vague I <sub>b</sub> : (-660-87 pH) $\pm 25$

est alors complètement différent. Les potentiels de demi-vague varient linéairement avec le pH de la solution selon:

$$\text{— vague I: } 0 \leq \text{pH} \leq 2 \quad E_{1/2} = (-840) \pm 10 \text{ mV/ENH}$$

à l'exception de la valeur obtenue pour cette vague dans le tampon chlorhydrique (pH 0.6) qui est de 75 mV plus élevée,

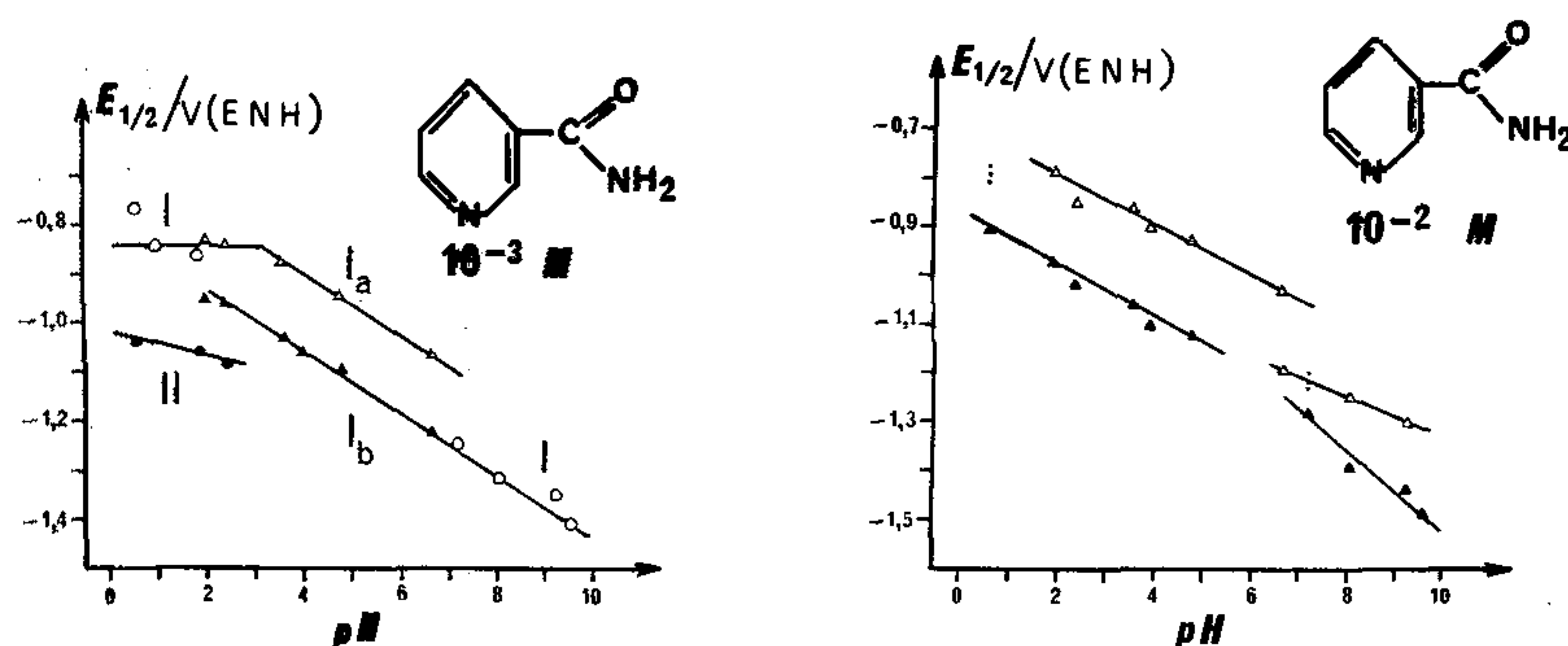
$$\text{— vague I}_a: 2 \leq \text{pH} \leq 3.2 \quad E_{1/2} = (-840) \pm 10 \text{ mV/ENH}$$

$$3.2 \leq \text{pH} \leq 7 \quad E_{1/2} = (-635 - 64 \text{ pH}) \pm 4 \text{ mV/ENH}$$

$$\text{— vague I}_b: 2 \leq \text{pH} \leq 7 \quad E_{1/2} = (-800 - 63 \text{ pH}) \pm 15 \text{ mV/ENH}$$

$$\text{— vague I: } 7 \leq \text{pH} \leq 10 \quad E_{1/2} = (-800 - 63 \text{ pH}) \pm 20 \text{ mV/ENH}$$

Il est important de remarquer l'absence de discontinuité entre les potentiels des vagues I et I<sub>a</sub> à pH 2 et entre les potentiels des vagues I<sub>b</sub> et I à pH 7. Il faut d'autre



Figs. 11 et 12. Influence du pH sur la réduction de solutions aqueuses  $10^{-3}$  et  $10^{-2} M$  en nicotinamide sur goutte de mercure à stillation commandée: (○) vague I, (△) vague I<sub>a</sub>, (▲) vague I<sub>b</sub>, (●) vague II.

Fig. 11. Relations entre les potentiels de demi-vague et le pH de solutions  $10^{-3} M$  en nicotinamide.

Fig. 12. Relations entre les potentiels de demi-vague et le pH de solutions  $10^{-2} M$  en nicotinamide.

part rapprocher la valeur du pH de la cassure du diagramme  $E_{\frac{1}{2}}$ -pH de la vague  $I_a$  (environ pH 3.2) de celle du  $pK_a$  de la nicotinamide en solution aqueuse qui vaut 3.35<sup>13</sup>.

En solution assez concentrée, par exemple  $10^{-2} M$ , la vague I est dans tout le domaine de pH étudié remplacée par les deux vagues  $I_a$  et  $I_b$  (Fig. 12). Les potentiels de demi-vague varient encore linéairement avec le pH de la solution, une discontinuité se maintenant à pH 7:

$$\text{— vague } I_a: 1.9 \leq \text{pH} \leq 7 \quad E_{\frac{1}{2}} = (-668 - 54 \text{ pH}) \pm 10 \text{ mV/ENH}$$

à l'exception de la valeur obtenue dans le tampon glycine pour cette vague (pH 2.4) qui est de 50 mV plus faible,

$$\text{— vague } I_b: 0.6 \leq \text{pH} \leq 7 \quad E_{\frac{1}{2}} = (-860 - 56 \text{ pH}) \pm 20 \text{ mV/ENH}$$

$$\text{— vague } I_a: 7 \leq \text{pH} \leq 10 \quad E_{\frac{1}{2}} = (-862 - 47 \text{ pH}) \pm 15 \text{ mV/ENH}$$

$$\text{— vague } I_b: 7 \leq \text{pH} \leq 10 \quad E_{\frac{1}{2}} = (-660 - 87 \text{ pH}) \pm 25 \text{ mV/ENH}$$

La vague  $I_a$  est tellement déformée dans le tampon chlorhydrique (pH 0.6) qu'il est difficile de lui attribuer un potentiel; avec les valeurs que nous possédons il n'est donc pas possible de savoir si la discontinuité des potentiels de la vague  $I_a$  observée au voisinage du  $pK_A$  de la nicotinamide existe également dans les solutions concentrées,  $10^{-2} M$  par exemple. La discontinuité des potentiels de la vague  $I_a$  à pH 7.0 est très importante puisque le potentiel de cette première vague de réduction varie brusquement de 150 mV avec le pH.

#### 4. DISCUSSION DES RÉSULTATS RELATIFS À LA RÉDUCTION POLAROGRAPHIQUE DE LA NICOTINAMIDE EN SOLUTION AQUEUSE

##### 4.1. Comparaison avec les données antérieures relatives à la nicotinamide

Les données électrochimiques que nous avons réunies sur la réduction de la nicotinamide en solution aqueuse confirment en les précisant les quelques données antérieures disponibles. Celles-ci concernent la réduction sur goutte de mercure à stillation libre de solutions aqueuses de concentration  $2 \times 10^{-4} M^2$ , parfois  $10^{-3} M^3$  et souvent de concentration non indiquée (1, 4, 5, 7 résumés dans les Tableaux 1-3 de la réf. 15). Si nous rapprochons ces quelques données de celles que nous avons obtenues par réduction sur goutte de mercure à stillation commandée de solutions  $10^{-4} M$ , nous observons un bon accord (écarts inférieurs à 50 mV). Ce travail élargit donc considérablement le domaine de pH précédemment étudié. Il fait également ressortir l'importance fondamentale de la concentration de réactif sur son mode de réduction polarographique: le nombre d'étapes de réduction est fixé par la valeur de cette concentration par rapport à une valeur critique qui dépend du pH de la solution.

##### 4.2. Essais d'interprétation des résultats

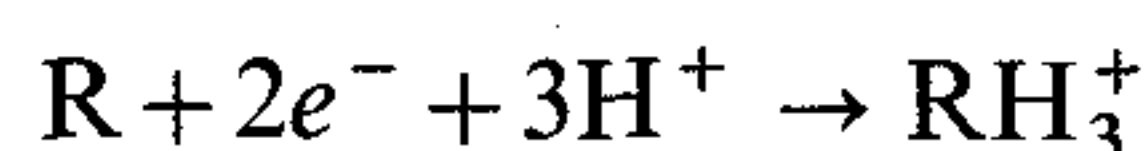
L'ensemble des résultats obtenus est d'une telle complexité que la simple comparaison des position, hauteur et forme des vagues relevée avec des solutions de concentration en réactif et de pH différents, ne permet à nos yeux aucune interprétation définitive en termes de mécanismes de réactions. Pour définir avec sûreté ces mécanismes il serait en fait nécessaire de déterminer complètement l'influence sur les



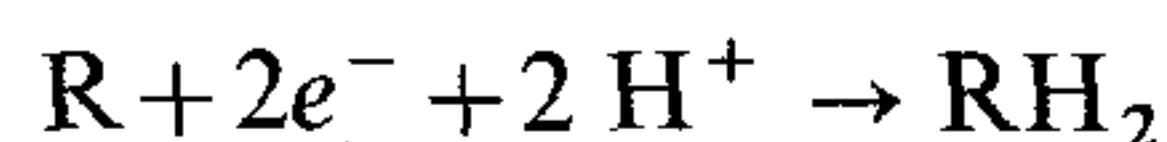
caractéristiques de toutes les vagues polarographiques de paramètres expérimentaux comme la fréquence de chute des gouttes de mercure, la température, la nature et la concentration des tampons. L'utilisation de technique électrochimique différente comme la voltamétrie cyclique sur électrode à goutte de mercure ou à disque de carbone ou la voltamétrie sur électrode à disque-anneau apporterait aussi certainement des informations facilitant l'élaboration des hypothèses interprétatives.

Nous pouvons cependant essayer, en partant des résultats précédents de proposer quelques interprétations plausibles.

*Vague I.* La juxtaposition des résultats concernant l'influence du pH de la solution et de la concentration de nicotinamide sur les relevés polarographiques permet d'avancer certaines hypothèses pour le processus correspondant à la vague I. La valeur numérique de  $\Delta E_{\frac{1}{2}}/\Delta \text{pH}$  en solution très diluée, soit 75 mV, conduit à un rapport du nombre de protons sur le nombre d'électrons échangés égal à 3/2. L'analyse logarithmique de sa forme ayant montré que celle-ci est classique nous pouvons raisonnablement supposer que le mécanisme de réaction est relativement simple. La concentration de nicotinamide ayant une influence significative sur la pente de la vague I, il est probable que nous ayons affaire non pas à un transfert rapide d'un électron ( $(E_{\frac{3}{4}} - E_{\frac{1}{4}}) = 56 \text{ mV}$ ) mais plutôt à un transfert plus ou moins lent de deux électrons ( $28 \leq (E_{\frac{3}{4}} - E_{\frac{1}{4}}) \leq 56 \text{ mV}$ ). On pourrait finalement proposer comme interprétation plausible à l'ensemble des observations relevées entre pH 0 et 10 pour la vague I:



(si R représente la nicotinamide non réduite), bien que la fixation quasi simultanée d'un tel nombre de particules paraisse improbable. Notons que dans les solutions  $10^{-3} \text{ M}$  en nicotinamide, à pH compris entre 7 et 10, la valeur de  $\Delta E_{\frac{1}{2}}/\Delta \text{pH}$  (63 mV) conduirait plutôt à:



*Vagues  $I_a$  et  $I_b$ .* Le dédoublement de la vague I lorsque la concentration de nicotinamide est supérieure à la valeur  $c^0$  ajoute une difficulté supplémentaire à la compréhension du mode de réduction électrochimique de ce réactif. Les caractéristiques (position, hauteur et forme) des vagues dédoublées  $I_a$  et  $I_b$  dépendent à la fois de la concentration de nicotinamide et du pH de la solution. L'apparition d'un tel phénomène est fréquemment relié à l'intervention de réactions d'adsorption de réactif ou de produit de réaction sur la surface de l'électrode. Cette hypothèse doit ici être rejetée car dans aucun cas nous n'avons observé de limitation de la hauteur de la vague  $I_a$ : celle-ci reste proportionnelle à la concentration de nicotinamide même dans des solutions  $10^{-2} \text{ M}$  en ce réactif.

#### 4.3. Comparaison avec les données relatives à l'iodure de $N_1$ -méthyl nicotinamide

La comparaison des diagrammes  $E_{\frac{1}{2}}$ -pH relatifs à des concentrations identiques, par exemple  $10^{-4} \text{ M}$ , en iodure de  $N_1$ -méthyl nicotinamide et en nicotinamide (Fig. 13) conduit à quelques observations intéressantes.

Tout d'abord, la réduction de l'iodure de  $N_1$ -méthyl nicotinamide est toujours plus facile que celle de la nicotinamide. Cet effet, faible en milieu acide (augmentation de  $E_{\frac{1}{2}}$  voisin de 70 mV), augmente considérablement si le pH est supérieur à environ 3.

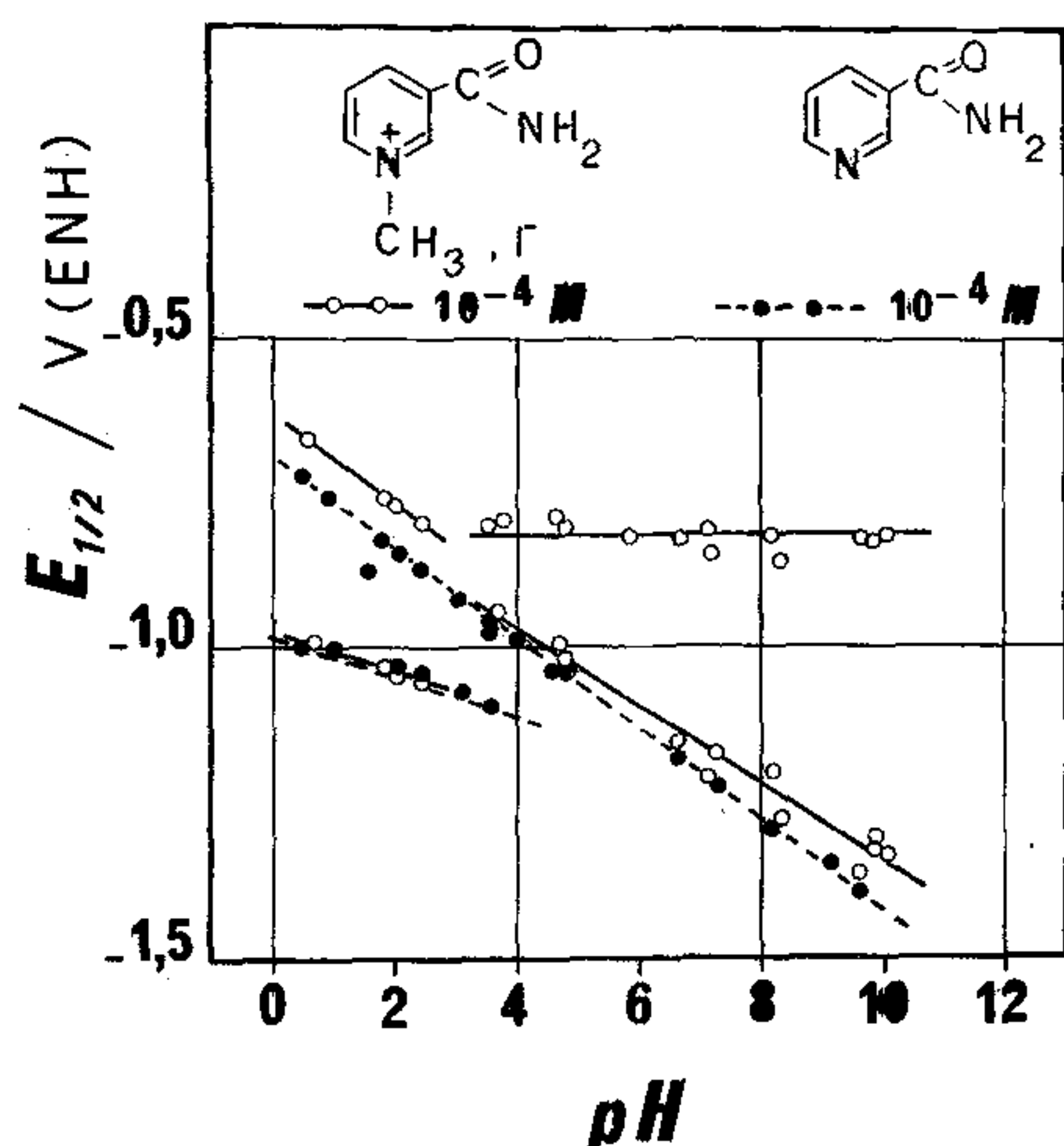


Fig. 13. Comparaison des diagrammes potentiel de demi-vague—pH obtenus par réduction de solutions  $10^{-4}$  M en iodure de N<sub>1</sub>-méthyl nicotinamide (○—○) et en nicotinamide (●—●) sur goutte de mercure en stillation commandée.

La différence des  $E_{1/2}$  des premières étapes de réduction est ainsi de 380 mV à pH 7 et de 600 mV à pH 10.

En second lieu, aux pH supérieurs à 3 la première étape de réduction de la nicotinamide est située à un potentiel très voisin de celui de la deuxième étape de réduction du dérivé N<sub>1</sub>-méthylé. En outre, en milieu acide les secondes étapes de réduction de ces deux réactifs sont situées exactement au même potentiel.

En conclusion, la quaternisation de l'azote hétérocyclique de la nicotinamide favorise donc beaucoup la fixation d'un premier électron puisque cette première réduction ne nécessite alors pas de fixation simultanée de proton. Cette quaternisation est par contre sans effet sur le potentiel de la deuxième étape de réduction en milieu acide. Il semble donc que ce soit la charge positive portée par l'azote hétérocyclique qui favorise beaucoup l'approche des électrons: une fois cette charge neutralisée, le radical libre formé se comporte en réduction de façon très semblable à la nicotinamide non réduite.

Rappelons enfin qu'il existe entre ces deux réactifs une différence importante. Celle-ci est relative à l'effet de leur concentration sur le potentiel et même le nombre des vagues polarographiques de réduction. L'augmentation de la concentration de N<sub>1</sub>-méthyl nicotinamide entraîne des déplacements des potentiels de demi-vague, alors que l'augmentation de la concentration de nicotinamide entraîne en plus un dédoublement de la première vague de réduction.

## 5. PARTIE EXPERIMENTALE

### 5.1. Réactifs

La composition des solutions tampons a déjà été décrite<sup>14</sup>.

La nicotinamide utilisée, de provenance Fluka et Merk, est de pureté analytique. Son comportement polarographique n'a indiqué la présence d'aucune trace d'impureté électroactive.

### 5.2. Appareillage

La composition de l'ensemble expérimental (appareils et cellule) a déjà été décrite<sup>14</sup>. Le Tableau 1 donne les caractéristiques des capillaires utilisés comme électrode indicatrice.

### RÉSUMÉ

Nous avons étudié la réduction électrochimique de solutions aqueuses de nicotinamide en utilisant la polarographie à stillation commandée. En solution très diluée en nicotinamide, une même vague (I) est observée entre pH 0 et 10 : son potentiel diminue de 75 mV lorsque le pH augmente d'une unité. Aux pH inférieurs à 4 cette vague I est suivie par une vague II de hauteur anormalement élevée. La concentration de nicotinamide a une importance fondamentale sur son mode de réduction électrochimique : la vague I est dédoublée en deux vagues de hauteur différente dès que la concentration est supérieure à une valeur critique qui elle-même dépend du pH de la solution. La comparaison des résultats obtenus en solutions très diluées de N<sub>1</sub>-méthyl nicotinamide et de nicotinamide montre que la quaternisation de l'azote pyridinique facilite considérablement la fixation d'un premier électron sur l'hétérocycle mais ne modifie que très peu l'énergétique des électronations ultérieures.

### SUMMARY

The mode of reduction of nicotinamide has been studied by drop-time controlled polarography. Over the pH range 0–10, a consistent wave (I) has been observed. Its half-wave potential shifts – 75 mV per pH unit. In the pH range 0–4 this wave (I) is followed by a second wave (II) of abnormally high limiting current. Concentration is a fundamental factor in the control of the mode of reduction of nicotinamide. Wave I splits into two waves of different height when this concentration is higher than a given pH-dependent level. Data obtained in the electrochemical reduction of very dilute solutions of N<sub>1</sub>-methylnicotinamide and nicotinamide are compared. Quaternisation of the pyridine nitrogen considerably promotes the fixation of a first electron on the heterocycle ring but does not further change the electron energetics.

### BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. Nakaya, *Nippon Kagaku Zasshi*, 81 (1960) 1459.
- 2 V. P. Skulachev et L. I. Denisovitch, *Biokhimiya*, 31 (1966) 132.
- 3 W. Ciusa, P. M. Strocchi et G. Adamo, *Gazz. Chim. Ital.*, 80 (1950) 604.
- 4 J. Volke in A. R. Katritzky (Ed.) *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*, Vol. I, Academic Press, London, 1963, pp. 296–297.
- 5 K. Wenig et M. Kopecký, *Chem. Zentralbl.*, 1 (1944) 34.
- 6 Y. Okazaki, J. Otsuki, K. Miyasaka et J. Nabikawa, *Jap. Anal.*, 17 (1968) 1228.
- 7 R. Pointeau et J. Bonastre, *Éléments de Polarographie*, Masson, Paris, 1970, p. 317.
- 8 D. Thévenot, G. Hammouya et R. Buvet, *C.R.*, 268 (1969) 1488.
- 9 D. Thévenot, G. Hammouya et R. Buvet, *J. Chim. Phys.*, 66 (1969) 1903.
- 10 D. Thévenot, *Journées Electrochim. Org., Thiais*, (1969).
- 11 D. Thévenot, *Third Intern. Biophysic Congress, Boston, Mass.*, 1969.
- 12 D. Thévenot et G. Hammouya, *Exper. Suppl.*, 18 (1971) 647.
- 13 A. Albert in A. R. Katritzky (Ed.), *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*, Vol. I, Academic Press, London, 1963, pp. 1–108.
- 14 D. Thévenot et R. Buvet, *J. Electroanal. Chem.*, 39 (1972) 447.
- 15 D. Thévenot et R. Buvet, *J. Electroanal. Chem.*, 39 (1972) 429.

*J. Electroanal. Chem.*, 40 (1972)